

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Mai 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/40553 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 6/08 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13269

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. November 2001 (16.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 57 318.5 17. November 2000 (17.11.2000) DE  
101 27 818.7 7. Juni 2001 (07.06.2001) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): WETTLING, Thomas [DE/BE]; Maria-Theresialei 60, 2180 Ekeren (BE). BORCHERS, Dirk [DE/BE]; Dahliaalaan 6, 2950 Kapellen (BE). VERRELST, Wim [BE/BE]; Jozef de Veusterstraat 98, 2650 Edegem (BE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, 67269 Grünstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR DEACTIVATING AND RECOVERING BORON TRIFLUORIDE WHEN PRODUCING POLYISOBUTENES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DESAKTIVIERUNG UND RÜCKGEWINNUNG VON BORTRIFLUORID BEI DER HERSTELLUNG VON POLYISOBUTENEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for deactivating and recovering boron trifluoride when producing polyisobutenes by means of cationic polymerisation of isobutene or hydrocarbon streams containing isobutene in the liquid phase in the presence of boron trifluoride or in the form of a boron trifluoride catalyst complex. Said catalyst complex is separated, essentially in the liquid phase, from the reactor discharge. Said method contains the following steps, a) removing from the polymerisation reactor at -60 to 0 °C, methanol, ethanol or a mixture of methanol and ethanol in such a quantity that an alcohol phase rich in boron trifluoride is deposited b) separating the alcohol phase according to (a) and, (c) from the alcohol phase according to (b) is reintegrated into the inventive method in a suitable manner if desired.

WO 02/40553 A1

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Desaktivierung und Rückgewinnung von Bortrifluorid bei der Herstellung von Polyisobutenen durch kationische Polymerisation von Isobuten oder isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffströmen in der flüssigen Phase in Gegenwart von Bortrifluorid als solchem oder in Form eines Bortrifluorid-Katalysatorkomplexes, wobei man den Katalysatorkomplex als im Wesentlichen flüssige Phase vom Austrag aus dem Reaktor abtrennt, indem man, a) dem Austrag aus dem Polymerisationsreaktor bei -60 bis 0°C Methanol, Ethanol oder ein Gemisch aus Methanol und Ethanol in einer solchen Menge zusetzt, dass sich eine an Bortrifluorid reiche Alkohol-Phase abscheidet und, b) die Alkohol-Phase gemäß (a) abtrennt und, c) das Bortrifluorid der Alkohol-Phase gemäß (b) in geeigneter Weise gewünschtenfalls in das Verfahren zurückführt.

Verfahren zur Desaktivierung und Rückgewinnung von Bortrifluorid bei der Herstellung von Polyisobutenen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Desaktivierung und Rückgewinnung von Bortrifluorid bei der Herstellung von Polyisobutenen durch kationische Polymerisation von Isobuten oder 10 isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffströmen in der flüssigen Phase in Gegenwart von Bortrifluorid als solchem oder in Form eines Bortrifluorid-Katalysatorkomplexes, bei welchem man den Katalysatorkomplex als im Wesentlichen flüssige Phase vom Austrag aus dem Reaktor abtrennt.

15

Hochmolekulare Polyisobutene mit Gewichtsmitteln ( $M_w$ ) von bis zu mehreren 100 000 Dalton sind seit langem bekannt, und ihre Herstellung wird beispielsweise in H. Güterbock: Polyisobutylen und Mischpolymerisate, Springer Verlag, Berlin 1959, S. 77 bis 104, 20 beschrieben. Von diesen herkömmlichen Polyisobutenen sind die sogenannten hochreaktiven Polyisobutene zu unterscheiden, welche in der Regel Gewichtsmittel von 500 bis 50000 Dalton und einen hohen Gehalt an endständigen Doppelbindungen, sogenannten Vinylidengruppierungen, von vorzugsweise deutlich über 60 mol-% haben.

25

Solche hochreaktive Polyisobutene werden als Zwischenprodukte für die Herstellung von Additiven für Schmier- und Kraftstoffe verwendet, wie sie beispielsweise in der DE-A 27 02 604 beschrieben sind. Zur Herstellung dieser Additive werden zunächst durch Reaktion der endständigen Doppelbindungen des Polyisobutens mit Maleinsäureanhydrid, Polyisobuten-Maleinsäureanhydrid-Addukte, insbesondere Polyisobutetyl-Bernsteinsäureanhydride erzeugt, welche anschließend mit bestimmten Aminen zum fertigen Additiv umgesetzt werden. Der Anteil an endständigen Vinylidengruppierungen im Molekül ist eines der wichtigsten Qualitätskriterien für diesen Polyisobutentypus, da bei der Adduktbildung mit Maleinsäureanhydrid hauptsächlich die endständigen Vinylidengruppierungen reagieren, wohingegen die weiter im Inneren der Makromoleküle liegenden Doppelbindungen je nach ihrer Lage im Makromolekül ohne die Zugabe 30 von geeigneten Aktivatoren zu keinem oder zu einem deutlich geringeren Umsatz führen.

Wie man sich das Zustandekommen der endständigen Vinylidengruppierungen und die Isomerisierung der endständigen Doppelbindungen 45 in den Isobutenmakromolekülen zu internen Doppelbindungen vorzustellen hat, kann etwa dem Artikel von Puskas et al., J. Polymer Sci.: Symposium No. 56, 191 (1976) oder der EP-A 628 575 entnom-

men werden. Die dabei ablaufenden Protonierungen, Deprotonierungen und Umlagerungen sind Gleichgewichtsreaktionen, bei denen die Ausbildung höher alkylsubstituierter Kationen thermodynamisch begünstigt ist. Die genannten Reaktionen werden in der Regel durch 5 Säurespuren, insbesondere durch den üblicherweise Lewis-sauren Katalysator der Polymerisation selbst gefördert.

Ein weiteres Qualitätskriterium für Polyisobutene mit dem genannten Verwendungszweck ist deren Zahlenmittel ( $M_n$ ). Beim Zahlenmittel handelt es sich um eine Maßzahl, die angibt, welche Molekülgroße im Produkt der Polymerisation durchschnittlich vorhanden ist. Im Allgemeinen kommen Polyisobutene mit Zahlenmitteln von 10 200 bis 50000, bevorzugt von 200 bis 5000, insbesondere von 500 bis 3000 und speziell von 500 bis 2500 Dalton zum Einsatz.

15 Auch die Molekulargewichtsverteilung (Dispersität, D) der Polyisobutenmakromoleküle ist für den genannten Zweck ein Qualitätskriterium, denn je breiter sie ist, d.h., je größer die Streuung der Molekulargewichte der Polyisobutenmakromoleküle um einen Mittelwert ist, umso weniger sind die Produkte häufig auf eine bestimmte Eigenschaft zugeschnitten.

Der Fachmann kennt bereits eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven Polyisobutenen aus Isobuten mit Zahlenmitteln und Dispersitäten, die den genannten Anforderungen genügen 25 und bei denen man Bortrifluorid als Katalysator verwendet.

Bortrifluorid setzt man dabei überwiegend in Form von Donor-Komplexen, insbesondere mit Wasser, Alkoholen, Phenolen, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden, Fluorwasserstoff, Ethern oder Gemischen dieser Verbindungen ein. Bortrifluorid ist dabei als solches oder in Form der genannten Komplexe ein selbst bei tiefen Temperaturen ausgesprochen wirksamer Katalysator (vgl. z.B. die DE-A 27 02 604, EP-A 145 235 oder EP-A 322 241).

35 Will man daher die durch Bortrifluorid katalysierte Polymerisation des Isobutens abbrechen, nachdem sich ein definierter Umsatz und/oder eine definierte Selektivität hinsichtlich der makromolekularen Produkte eingestellt hat, so muss man das Bortrifluorid 40 in der Regel schnell und vollständig deaktivieren. Diese Desaktivierung kann darin bestehen, das Bortrifluorid zu zersetzen, es beispielsweise mit Natronlauge zu hydrolysieren, oder es mit stärkeren Donoren zu komplexieren, um es dem Reaktionsgeschehen zu entziehen.

Die DE-C 40 33 196 lehrt, den Reaktionsabbruch mit Ammoniak oder mit 5 bis 50 Gew.-%iger wäßriger Natronlauge vorzunehmen. Sodium- oder Ammoniumsalze, die dabei entstehen, lassen sich jedoch auch durch mehrfaches Waschen mit Wasser nicht vollständig vom Reaktionsprodukt Polyisobuten abtrennen und stören bei den oben beschriebenen Verwendungen meist noch in Mengen von weniger als 10, oft sogar von weniger als 0,1 ppm.

Gemäß der DE-A 43 06 384 kann die Desaktivierung des Bortrifluorids mit Wasser, Alkoholen, Acetonitril, Ammoniak oder wäßrigen Lösungen von Mineralbasen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Hydroxidlösungen oder mit Lösungen von Carbonaten dieser Metalle erfolgen.

15 Die wäßrig-hydrolytischen Verfahren zur Desaktivierung des Bortrifluorids führen durchweg zu Abwässern, die durch ihren Gehalt an anorganischem Fluorid problematisch sind. Selbstredend kann das Bortrifluorid auf diesem Weg auch nicht mehr wirtschaftlich für eine erneute Verwendung im Verfahren zurückgewonnen werden.  
20 Da die derartigen Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenen zumeist in der Kälte durchgeführt werden müssen, um hinreichend selektiv zu verlaufen, muss die wäßrige Hydrolyse des Reaktoraustrags normalerweise mit erwärmtem Wasser durchgeführt werden, um hinreichend schnell und vollständig zu sein und um zu vermeiden,  
25 dass sich im Austrag Eis bildet. In diesen meist kurzen Phasen des Aufwärmens können sich jedoch unerwünschte Nebenprodukte bilden, was bedeutet, dass die Selektivität der Umsetzung insgesamt sinkt. Insbesondere für industrielle Verfahren bedeutet diese Arbeitsweise aber auch, dass die zum Erreichen der niedrigen Reak-  
30 tionstemperatur aufgewandte Energie teilweise verloren geht. Bei der Verwendung von Wasser entsteht praktisch immer auch eine mehr oder weniger große Menge an korrosiver Fluorwasserstoffsaure, was die Verwendung von hochwertigen und damit normalerweise teuren Materialien, insbesondere Spezialstählen, für die Konstruktion  
35 der nachgeschalteten Anlagenteile erforderlich macht.

Die Desaktivierung des Bortrifluorids mit dem nicht protischen Acetonitril (vgl. etwa die EP-A 145 235) verläuft schnell. Das giftige Acetonitril wird jedoch meist im Überschuss verwendet und ist gut wasserlöslich, so dass bei der Aufarbeitung große Mengen problematischen Abwassers entstehen.

Aus der WO-A 99/31151 ist bekannt, Bortrifluorid aus dem Reaktionsgemisch der Isobuten-Polymerisation in Form eines Isopropanol-Komplexes abzuscheiden und auf diesem Weg das Bortrifluorid wieder für die Umsetzung verfügbar zu machen. Damit diese Abscheidung gelingt, dürfen nicht mehr als 2 Gew.-% Isobuten im Reakti-

onsgemisch enthalten sein. Praktisch führt dieser Gehalt bei der Umsetzung von Isobuten zu Polyisobutenen mit Zahlenmitteln von mehr als 1000 jedoch zu Produkten von verminderter Reaktivität, so dass man vorzugsweise derart niedrige Isobuten-Gehalte vermeidet und unverbrauchtes Isobuten in diesen Fällen bei Reaktionsende mit beträchtlichem technischem Zusatzaufwand aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Desaktivierung und Rückgewinnung von Bor trifluorid aus solchen Reaktionsmischungen bereitzustellen, wie sie bei der Herstellung hochreaktiver Polyisobutene aus Isobuten unter Verwendung von Bor trifluorid als Katalysator anfallen.

15

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Desaktivierung und Rückgewinnung von Bor trifluorid bei der Herstellung von Polyisobutenen durch kationische Polymerisation von Isobuten oder isobutenthaltigen Kohlenwasserstoffströmen in der flüssigen Phase in Gegenwart von Bor trifluorid als solchem oder in Form eines Bor trifluorid-Katalysatorkomplexes gefunden, bei welchem man den Katalysatorkomplex als im Wesentlichen flüssige Phase vom Austrag aus dem Reaktor abtrennt, und welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

25 a) dem Austrag aus dem Polymerisationsreaktor bei -60 bis 0°C Methanol, Ethanol oder ein Gemisch aus Methanol und Ethanol in einer solchen Menge zusetzt, dass sich eine an Bor trifluorid reiche Alkohol-Phase abscheidet und

30 b) die Alkohol-Phase gemäß (a) abtrennt und

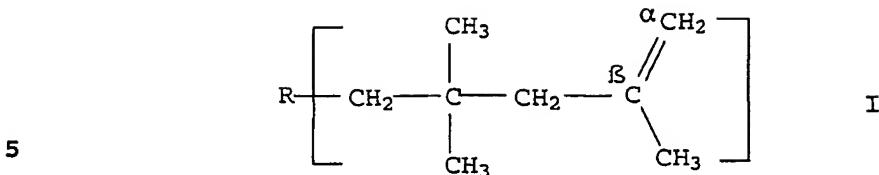
c) das Bor trifluorid der Alkohol-Phase gemäß (b) in geeigneter Weise gewünschtenfalls in das Verfahren zurückführt.

35 Besonders vorteilhaft ist bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Verwendung von Methanol.

Die erfindungsgemäß für die Desaktivierung und Rückgewinnung von Bor trifluorid eingesetzten Alkohole Methanol, Ethanol sowie deren 40 Gemische untereinander werden hierin der Kürze halber als "Alkanole" bezeichnet.

Unter endständigen Vinylidengruppierungen oder endständigen Doppelbindungen werden hierin solche Doppelbindungen verstanden, deren Lage im Polyisobutenmakromolekül durch die allgemeine Formel I

5



beschrieben wird, in welcher R für den übrigen Teil des Polyisobutylensmakromoleküls steht. Die Art und der Anteil der vorhandenen Doppelbindungen kann mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt werden, wobei die beiden in der Formel I mit  $\alpha$  und  $\beta$  markierten Kohlenstoffatome der endständigen Doppelbindung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch ihre Signale bei der chemischen Verschiebung von 114,4 bzw. 143,6 relativ zu Tetramethylsilan identifizierbar sind. Der Anteil der endständigen Doppelbindungen bezüglich anderer Arten von Doppelbindungen wird ermittelt, indem man die Peakflächen der einzelnen Olefinsignale jeweils ins Verhältnis setzt zum Gesamtflächenintegral der Olefinsignale.

20 Zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene aus Isobuten in Gegenwart von Bortrifluorid wird normalerweise entweder die benötigte Menge an vorgebildeter Bortrifluorid-Komplex-Lösung oder -Suspension im Isobuten verteilt oder es wird alternativ der Katalysator *in situ* erzeugt, indem man gasförmiges Bortrifluorid in 25 das Isobuten und den Komplexbildner für das Bortrifluorid einleitet. Das katalytisch aktive System aus Bortrifluorid und dem Komplexbildner, das auf einem der genannten Wege entsteht, wird im Folgenden als "Katalysatorsystem" bezeichnet.

30 Bei der Umsetzung von Isobuten zu hochreaktiven Polyisobutenen eignen sich als Komplexbildner für das Bortrifluorid Alkohole vorzugsweise sekundäre Alkohole, mit beispielsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und insbesondere, unabhängig voneinander, Isopropanol und sek.-Butanol (vgl. die EP-A 628 575). Als weiterer Komplexbildner kann diesen Katalysatorsystemen noch ein Dialkylether zugesetzt sein (vgl. die US-A 5,408,018) und insbesondere ein solcher Dialkylether, der mindestens eine tertiäre Alkylgruppe oder mindestens eine sek.-Alkylgruppe aufweist. Derartige Katalysatorsysteme sind aus der WO-A 99/64482 bekannt, die hiermit hinsichtlich der Katalysatorkomplexe vollinhaltlich in Bezug genommen wird.

Bezogen auf eingesetztes Bortrifluorid wird im Allgemeinen die gleiche, vorzugsweise die 2,5- bis 1,05-fache und insbesondere 45 die 2- bis 1,25-fache molare Menge an derartigen Alkoholen und/oder Ethern als Komplexbildner mitverwendet.

Üblicherweise wird das Katalysatorsystem in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Isobutens verwendet. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und das Molekulargewicht sind dabei in der Regel von der eingesetzten Menge des Katalysatorsystems abhängig, vor allem aber vom Molverhältnis des eingesetzten Katalysators bezogen auf eingesetztes Isobuten.

Als Isobuten-haltiges Ausgangsmaterial (im Folgenden "Isobuten-Feedstock" genannt) können in dem der Desaktivierung des Bor trifluorids vorangehenden Syntheseschritt reines Isobuten aber auch Gemische von Isobuten mit anderen Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden, wobei der Isobutengehalt derartiger Gemische zweckmäßigerverweise nicht weniger als 5 Gew.-% betragen sollte. Vorzugsweise werden Kohlenwasserstoffgemische mit hohem Isobutengehalt und einem möglichst geringen Butadiengehalt verwendet, beispielsweise Raffinat I, ein teilhydrierter C<sub>4</sub>-Strom aus einem Steamcracker, ein C<sub>4</sub>-Strom aus dem Fluid Catalyst Cracking der Raffinerien oder ein C<sub>4</sub>-Strom aus einer Isobutan-Dehydrierung.

Der Isobuten-Feedstock kann in Gegenwart des Katalysatorsystems in einem oder mehreren inerten Lösungsmitteln zum Polyisobuten umgesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel, einzeln oder in Gemischen untereinander, sind gesättigte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise n-Butan, n-Pantan, n-Hexan, Isooctan oder Cyclohexan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und sonstige Kohlenstoffhalogenverbindungen mit geeigneten Schmelz- und Siedepunkten. Verwendet man als Isobuten-Feedstock isobutenhaltige Kohlenwasserstoffströme, so können die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe, welche unter den Reaktionsbedingungen inert sind, die Funktion des Lösungsmittels übernehmen.

Der Isobuten-Feedstock kann geringe Mengen an Verunreinigungen wie Wasser, Acetaldehyd, Aceton, Acetonitril, Carbonsäuren oder Mineralsäuren enthalten, ohne dass es deswegen bei der Polymerisation zu kritischen Einbußen bei Ausbeute oder Selektivität kommt. Es ist aber zweckdienlich, eine Anreicherung dieser Verunreinigungen im Reaktor zu vermeiden, indem man sie zuvor beispielsweise mittels Adsorption an feste Adsorbentien wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Ionenaustauscher aus dem Isobuten-Feedstock entfernt.

Die Polymerisation des Isobutens kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Dazu kann in an sich bekannten Reaktoren wie Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren oder Rührkesseln gearbeitet werden. Vorzugsweise wird das Herstellverfahren in einem Schlaufenreaktor, also einem Rohr- oder Rohrbündelreaktor mit stetigem Umlauf des Reaktionsguts,

durchgeführt, wobei in der Regel das Volumenverhältnis von Zulauf zu Umlauf zwischen 1 : 1 und 1 : 1000, vorzugsweise zwischen 1 : 30 und 1 : 200 variieren kann. Es versteht sich von selbst, dass dabei die Zulaufmenge der Einsatzstoffe zum Reaktor der Menge des 5 Reaktionsaustrages entspricht, sobald die Polymerisationsreaktion einen Gleichgewichtszustand erreicht hat.

Es ist zweckmäßig, sowohl beim Einleiten von vorgeformten Katalysatorkomplexen in den Reaktor als auch bei deren in situ-Darstellung im Reaktor für eine gute Durchmischung aller Reaktionspartner zu sorgen, denn hohe lokale und stationäre Katalysatorkonzentrationen im Reaktor können Anlaß zu unerwünschten Doppelbindungsverschiebungen in den polymeren Produkten geben. Eine gute Durchmischung erreicht man beispielsweise durch geeignete Einbauten wie Umlenkbleche oder durch angepasste Rohrquerschnitte, die bei geeigneter Strömungsgeschwindigkeit zu einer wirksamen, zweckdienlichen turbulenten Strömung des Reaktionsgutes im Reaktor führen.

20 Die Verweilzeit des Isobutens im Reaktor kann 5 Sekunden bis mehrere Stunden betragen. Vorzugsweise wird eine Verweilzeit von 1 bis 30 und besonders bevorzugt von 2 bis 20 Minuten gewählt.

Die Polymerisation wird zumeist bei Temperaturen unterhalb 0°C 25 durchgeführt. Obwohl Isobuten noch bei wesentlich tieferen Temperaturen erfolgreich mittels des Katalysatorsystems zu hochreaktivem Polyisobuten polymerisiert werden kann, wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 und -60, insbesondere zwischen 0 und -30 und besonders bevorzugt zwischen -5 und -25°C gearbeitet.

30 Vorteilhafterweise wird die Polymerisationsreaktion unter isothermen Bedingungen und im Falle einer kontinuierlichen Reaktionsführung, unter Einstellung einer konstanten, stationären Isobutenkonzentration im Reaktionsmedium betrieben. Die stationäre 35 Isobutenkonzentration kann im Prinzip beliebig gewählt werden. Zweckmäßigerweise wird in der Regel eine Isobutenkonzentration von 0,2 bis 50 und vorzugsweise von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Polymerisationsmischung, eingestellt.

40 Im Allgemeinen wird die Polymerisation unter Atmosphärendruck oder einem gegenüber dem Atmosphärendruck leicht erhöhten Druck ausgeführt. Die Anwendung eines erhöhten Drucks, insbesondere das Arbeiten unter dem Eigendruck des Reaktionssystems, kann unter verfahrenstechnischen Gesichtspunkten im Hinblick auf den Betrieb 45 der Umlaufpumpe und nachfolgende Verfahrensstufen vorteilhaft

sein, sie ist jedoch für das Resultat der Polymerisation in der Regel nicht zwingend erforderlich.

Da die Polymerisationsreaktion exotherm verläuft, wird die entstandene Wärme in der Regel mit Hilfe einer Kühlvorrichtung, die beispielsweise mit flüssigem Ammoniak als Kühlmittel betrieben werden kann, abgeführt. Eine andere Möglichkeit der Wärmeabfuhr ist die Siedekühlung, bei der freiwerdende Wärme durch Verdampfen des Isobutens, anderer leicht flüchtiger Bestandteile des Isobuten-Feedstocks und/oder des gegebenenfalls leichtflüchtigen Lösungsmittels, welches Ethan, Propan oder Butan sein kann, entzogen wird, wodurch die Temperatur konstant bleibt.

Der Isobutenumsetz kann prinzipiell beliebig eingestellt werden. Es versteht sich aber von selbst, dass die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bei sehr niedrigen Isobutenumsetsen in Frage gestellt ist, wohingegen bei sehr hohen Isobutenumsetsen von mehr als 99 % die Gefahr von unerwünschten Nebenreaktionen, beispielsweise von Doppelbindungsverschiebungen und vor allem der Bildung unerwünschter Oligomere, immer größer wird. In der Regel liegt der Isobutenumsetz aus diesen Gründen zwischen 20 und 99,5 und vorzugsweise zwischen 90 und 99 %. Will man Polyisobutene mit hohen Molmassen erzielen, so hält man den Umsatz an Isobuten in der Regel niedrig, was meist zu einem hohen Gehalt an unverbrauchtem Isobuten im Reaktionsgemisch führt.

Im Austrag aus dem Reaktor (im Folgenden kurz "Austrag" genannt) liegt in der Regel der größte Teil des eingesetzten Bortrifluorids in freier Form oder als Komplex mit dem ursprünglich eingesetzten Komplexbildner vor. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass eine Umsetzung des Bortrifluorids mit anderen Bestandteilen des Reaktionsgemisches stattgefunden hat, etwa, bei Verwendung von Isopropanol als Komplexbildner, zu einem Boran. Wegen des normalerweise geringen Ausmaßes solcher Nebenreaktionen sollen diese jedoch hierin nicht weiter in Betracht gezogen werden, zumal die mit protischen Verbindungen gebildeten Borane in der organischen Phase sehr gut löslich sind und bei der wäßrigen Wäsche des Polyisobutens weitestgehend vernichtet werden. Vielmehr soll der Einfachheit halber und in guter Annäherung an die tatsächlichen Gegebenheiten davon ausgegangen werden, dass das gesamte eingesetzte Bortrifluorid zum Zeitpunkt der erfindungsgemäßen Desaktivierung noch als solches intakt ist.

Die Desaktivierung und Rückgewinnung des Bortrifluorids kann grundsätzlich diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Deaktivierung und Abtrennung bei -30 bis 0 und insbesondere bei -25 bis -5°C

durchgeführt. Wird die Polymerisation des Isobutens mit Bortrifluorid kontinuierlich durchgeführt, so wird das Bortrifluorid im Austrag vorzugsweise kontinuierlich mit den Alkanolen desaktiviert.

5

Die Alkanole können auch mit einem oder mehreren weiteren, unter den Reaktionsbedingungen inerten und vor allem unpolaren Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen oder halogenierten Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise solchen mit einem Siedepunkt unter 100°C, z.B. n-Pantan, n-Hexan, Dichlormethan, vor der Desaktivierung verdünnt werden. Derartige Lösungsmittel können dem Austrag auch unmittelbar als solche während der Desaktivierung zugefügt werden. In den Gemischen mit den inerten Lösungsmitteln liegen die Alkanole im Allgemeinen zu 5 bis 100 und vorzugsweise zu mehr als 15 20 Gew.-% vor.

Man setzt die Alkanole im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 20 : 1, vor allem 2 : 1 bis 15 : 1 und insbesondere 2 : 1 bis 10 : 1, bezogen auf das im Austrag vorliegende Bortrifluorid, ein. Aus wirtschaftlichen Überlegungen heraus wird man möglichst nur einen geringen Überschuß der Alkanole verwenden, jedoch verläuft die Desaktivierung in der Regel umso schneller und vollständiger, je größer deren Überschuß ist oder je besser die Durchmischung ist. Da eine schnelle und vollständige Desaktivierung des Bortrifluorids eine wichtige Voraussetzung dafür ist, dass sich die bei der Polymerisation im Reaktor erreichte Produktzusammensetzung bis zum Ende der Aufarbeitung nicht mehr wesentlich ändert, kann die Verwendung eines größeren Überschusses an Alkanolen angeraten sein.

30

Zum Zwecke der Desaktivierung des Bortrifluorids werden die Alkanole in den Austrag eingetragen und kräftig mit diesem vermischt, oder sie werden vorgelegt und der Austrag wird ihnen unter kräftigem Durchmischen zugefügt.

35

Der dabei entstehende Bortrifluoridkomplex ist im Reaktionsmedium in der Regel schlecht löslich und bildet bei der Temperatur der Desaktivierung normalerweise eine zweite Phase, die in einfacher Weise abgetrennt werden kann und deren Gehalt an Bortrifluorid im Allgemeinen größer ist als 10, vorzugsweise 20 und vor allem 25 Gew.-%. Eine solche Abscheidung tritt überraschenderweise auch bei hohen Restgehalten an Isobuten im Austrag von insbesondere mehr als 2 Gew.-% auf, beispielsweise bei der Herstellung von Polyisobutenen mit  $M_n$  zwischen 1000 und 5000 Dalton.

45

## 10

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann dem Austrag zur Desaktivierung des Bortrifluorids zusätzlich zum Alkanol Wasser zugesetzt werden. Der Anteil an Wasser, bezogen auf die Alkanole sowie gegebenenfalls deren Gemische mit Lösungsmitteln beträgt bis zu 70, vorzugsweise bis zu 60 und insbesondere zwischen 5 und 50 Gew.-%. Vorzugsweise setzt man das Wasser erst zu, nachdem man zunächst die Alkanole auf das Bortrifluorid im Austrag hat einwirken lassen und nachdem man das so erhaltene Gemisch - etwa mittels eines Wärmetauschers zur Rückgewinnung der Kälteenergie - auf eine Temperatur oberhalb jener Temperatur eingestellt hat, bei der das Wasser in der Mischung ausfrieren würde. Diese Temperatur liegt in der Regel oberhalb von 0°C.

15 In einer weiteren Ausführungsform werden dem Austrag Alkanol und Wasser gemeinsam zugesetzt.

Bevorzugt verwendet man bei der Desaktivierung des Bortrifluorids Vorrichtungen, die ein schnelles und vollständiges Durchmischen gewährleisten. So kommen beispielsweise Rührkessel und vorzugsweise statische Mischer zum Einsatz. Da sich aus Bortrifluorid in Gegenwart vor allem von Wasser Fluorwasserstoff bilden kann, ist gegebenenfalls der Kontakt der Reaktionsmischung mit Materialien, die gegen Fluorwasserstoff unbeständig sind, wie Glas oder Email, möglichst zu vermeiden.

Die Desaktivierung des Bortrifluorids wird vorzugsweise bei der Temperatur der Polymerisation, vor allem bei 0 bis -30 und insbesondere bei 0 bis -25°C durchgeführt. Eine Desaktivierung bei einer anderen als der Reaktionstemperatur ist ebenfalls möglich; während der dafür erforderlichen Temperaturerhöhung oder -erniedrigung kann sich jedoch in der oben beschriebenen Weise das Reaktionsprodukt in unerwünschter Weise verändern.

35 Nachdem die gesamten Mengen des Austrags, des Alkanols oder gegebenenfalls eines Alkanol-Wassers-Gemisches vereinigt worden sind, hält man die erhaltene Mischung normalerweise noch zwischen 10 Sekunden und 20 Minuten mit geeigneten Vorrichtungen, z.B. mit üblichen mechanischen Rührern, und insbesondere mittels turbulenter Strömung in intensiver Durchmischung.

Von besonderem Vorteil für die weitere Aufarbeitung der so erhaltenen Mischung ist die Ausbildung von vor allem zwei Phasen, von denen die eine die Hauptmenge des desaktivierten Bortrifluorids 45 ("Bortrifluorid-Alkanol-Phase") und die andere die Hauptmenge des Polyisobutens ("organische Phase") enthält.

## 11

Eine derartige Phasentrennung kann in bestimmten Situationen, beispielsweise bei sehr hohen Restgehalten an Isobuten im Austrag in der Regel deutlich weiter verbessert werden, wenn man den Austrag mit Wasser versetzt. Welche Menge an Wasser dabei im Einzel-  
5 nen konkret zuzusetzen ist, kann der Fachmann leicht anhand einiger Handversuche ermitteln.

Die organische Phase umfasst neben der Hauptmenge des Polyisobutens weiterhin normalerweise das unumgesetzte Isobuten, niedermolekulare Polymere des Isobutens, insbesondere mit Zahlenmitteln unterhalb von 300 Dalton, und gegebenenfalls das Lösungsmittel.  
10

Aus der organischen Phase lassen sich geringe Restmengen Bortrifluorid gewünschtenfalls noch durch Extraktion, etwa mit Methanol, oder vorzugsweise durch Waschen mit Wasser entfernen.  
15

Im weiteren Gang der Aufarbeitung wird die organische Phase zweckmäßigerweise destillativ in nicht umgesetztes Isobuten, gegebenenfalls das Lösungsmittel, die niedermolekularen Polymere  
20 des Isobutens und das Wertprodukt Polyisobuten aufgetrennt. Das Isobuten, das Lösungsmittel und die niedermolekularen Polymere können unabhängig voneinander oder zusammen in die Polymerisation zurückgeführt werden. Das gewünschte Polyisobuten zieht man in der Regel als Sumpfprodukt aus der Destillationskolonne oder ei-  
25 nem Entgasungsbehälter ab.

Die Bortrifluorid-Alkanol-Phase kann als solche in den Reaktor zurückgeführt werden. Dabei ist zu beachten, dass keine unerwünschte Verdünnung bzw. Viskositätsenkung des Reaktorinhaltens  
30 durch das Alkanol eintritt. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass Methanol und Ethanol an die Stelle des Alkohols treten können, welcher Bestandteil des Katalysatorsystems ist. Vorzugsweise führt man an der Bortrifluorid-Alkanol-Phase vor deren Rückführung in das Verfahren in der Regel daher zunächst entsprechende  
35 Aufkonzentrierungsoperationen und gewünschtenfalls Reinigungsoperationen durch.

Die Aufkonzentrierung des Bortrifluorids in der erfundungsgemäß abgeschiedenen Phase kann dabei auf verschiedene Weisen erfolgen.  
40 So lassen sich aus der erfundungsgemäß abgeschiedenen Bortrifluorid-haltigen Phase mittels einfacher Destillation organische Bestandteile, z.B. überschüssige Alkanole, abdestillieren. Das Bortrifluorid verbleibt dabei zunächst im Sumpf und lässt sich beispielsweise bei der Verwendung von Methanol als Alkanol auf mehr  
45 als 50 Gew.-% anreichern.

## 12

Alternativ kann der Bortrifluorid-Alkanol-Komplex etwa durch Ausfrieren isoliert werden.  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{ MeOH}$  hat beispielsweise einen Festpunkt von  $-20^\circ\text{C}$ .

5 Bei einer anderen Art der Aufarbeitung der Bortrifluorid-Alkanol-Phase wird dieser zunächst Wasser zugefügt, und anschliessend werden mittels Destillation oder Dampfstrippung die organischen Bestandteile wie Methanol, Ethanol, gegebenenfalls das Lösungsmittel sowie organische Bestandteile des ursprünglich eingesetzten Katalysatorkomplexes und eventuell überschüssiges Wasser entfernt. Auf diese Weise lässt sich im Rückstand eine Bortrifluorid-Konzentration von über 50 Gew.-% erzielen. Die so erhaltene Bortrifluorid-Wasser-Phase ist normalerweise nahezu frei von organischen Bestandteilen und thermisch vergleichsweise stabil, was von Vorteil ist für deren Lagerung und Transport. Aus ihr kann daher in sehr einfacher und dem Fachmann an sich bekannter Weise etwa mit Hilfe von Oleum gasförmiges Bortrifluorid von sehr hoher Reinheit freigesetzt werden.

10 20 Es wurde weiterhin gefunden, dass die Anwesenheit von Methyl-tert.-butylether (im Folgenden kurz "MTBE" genannt) bzw. bei Verwendung von Ethanol auch von Ethyl-tert.-butylether im Reaktionsgemisch der Bortrifluorid-katalysierten Herstellung von Polyisobutenen zu einer verbesserten Selektivität hinsichtlich der Endständigkeit der hergestellten Polyisobutene führt. In der Regel lässt sich die Endständigkeit auf diese Weise um bis zu 10 % verbessern. Die Menge an diesen Ethern im Reaktionsgemisch beträgt dazu im Allgemeinen 20 bis 5000, vorzugsweise 30 bis 3000 und insbesondere 40 bis 2000 ppm (bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung). Sofern sich ein solcher Ether auch im Reaktionsgemisch bilden kann, ist es zweckmäßig, seine Anfangskonzentration in der Reaktionszone, welche sich praktisch aus seiner zugeführten Menge ableiten lässt, und seine Konzentration im Austrag zu betrachten.

15 25 30 35 Bei der Verwendung von Methanol als Alkanol im Sinne der vorliegenden Erfindung kann sich MTBE unter bestimmten Umständen im Reaktionsgemisch beim Abbruch oder bei erhöhten Temperaturen im Wärmetauscher bilden. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die im Herstellverfahren für die Polyisobutene gebildete Menge an MTBE bei ansonsten praktisch vergleichbaren Reaktionsbedingungen eng mit dem Molverhältnis Methanol : Bortrifluorid korreliert. So findet bei einem Molverhältnis von 0,3 : 1 bis 20 : 1 und insbesondere von 15 : 1 bis 1 : 1 parallel zur Desaktivierung des Katalysatorkomplexes eine MTBE-Bildung statt, wobei

## 13

beobachtet wurde, dass mit zunehmender Methanol-Menge die in der Zeiteinheit gebildete MTBE-Menge abnimmt.

Es wurde auch gefunden, dass die Bildung des MTBE in einer Reaktionsmischung, in welcher allgemein gesprochen tert.-Butylketone und Methanol intermediär entstehen und/oder vorliegen, auch durch die Wahl des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur, der Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Reaktionszone und der dortigen Konzentration des Isobutens gesteuert werden kann. Hieraus ergibt sich, dass der Fachmann routinemäßig die jeweils gewünschte Menge an MTBE leicht durch entsprechende Anpassung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, der Verfahrensführung und der verwendeten Vorrichtungen - selbstverständlich im Rahmen der Bedingungen des Polymerisationsverfahrens für Isobuten - herstellen kann.

Bei der Aufarbeitung des Austrages führt man MTBE beziehungsweise Ethyl-tert.-butylether dann in an sich bekannter Weise, etwa zusammen mit dem Katalysatorkomplex oder zusammen mit dem destillativ abgetrennten und wiederverwendbaren Bestandteilen der Reaktionsmischung wie Isobuten oder dem Lösungsmittel, in der gewünschten Menge in das Verfahren zurück.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich die gewünschten Polyisobutene in höheren Ausbeuten und höheren Vinylidengehalten herstellen als nach herkömmlichen Verfahren dieses Typs.

Weil bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise die Hydrolyse des Bortrifluorids zu Fluorwasserstoffsäure und Derivaten der Borsäure keine nennenswerte Rolle spielt, kommt es nur in geringem Maße zur Korrosion an Anlagenteilen.

## Beispiele

Die Zahlenmittel ( $M_n$ ) der gemäß den Beispielen hergestellten Polymeren werden mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt, wobei Polyisobutene mit definierten bekannten Werten  $M_n$  zur Eichung verwendet werden. Aus den erhaltenen Chromatogrammen wird  $M_n$  nach der Gleichung

40

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum \frac{c_i}{M_i}}$$

45

14

berechnet, in der  $C_i$  für die Konzentration jeweils einer einzelnen Polymerspecies  $i$  im erhaltenen Polymergemisch steht und in der  $M_i$  das Molekulargewicht dieser einzelnen Polymerspecies  $i$  bedeutet.

5 Die Dispersität D wird aus dem Verhältnis von Gewichtsmittel ( $M_w$ ) und Zahlenmittel nach der Gleichung

$$D = \frac{M_w}{M_n}$$

10

errechnet.

Das hierfür benötigte Gewichtsmittel  $M_w$  wird aus den erhaltenen 15 Chromatogrammen mit Hilfe der Formel

$$M_w = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i}$$

20

erhalten.

Der Gehalt an endständigen Vinylidengruppierungen wird mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt, wobei als Lösungsmittel deute- 25 riertes Chloroform und als Standard Tetramethylsilan verwendet wird.

#### Beispiel 1: Herstellung von hochreaktivem Polyisobuten

30 Zur Herstellung eines Polyisobutens wird gemäß der EP-A 628 575, Beispiel 1, verfahren: Der eingesetzte Isobuten-Feedstock ist ein  $\text{C}_4$ -Schnitt folgender Zusammensetzung:

Isobutan	4,0	Gew.-%
n-Butan	9,2	Gew.-%
1-Buten	29,0	Gew.-%
trans-2-Buten	7,7	Gew.-%
cis-2-Buten	4,5	Gew.-%
Isobuten	45,4	Gew.-%
40 Butadien	<50	ppm
Wasser	ca.	2 ppm

Im Verlauf von einer Stunde wird 6000 g des obigen  $\text{C}_4$ -Schnittes auf der Saugseite eines Schlaufenreaktors zugeführt, der mit einer integrierten Umwälzpumpe ausgestattet ist, dessen Rohrdurchmesser innen 4 mm und dessen Volumen 1000 ml beträgt. Bezogen auf das Bortrifluorid wird die 1,6-fache molare Menge 2-Butanol zuge-

## 15

setzt. Der Reaktor wird so gekühlt, dass die Temperatur im Reaktionsmedium -17°C beträgt. Die mittlere Verweilzeit des Reaktionsmediums im Reaktor liegt bei 6,6 Minuten. Proben des Reaktorinhaltts werden über eine Entnahmeverrichtung, die 2 cm vor der Zuführung für die Ausgangsstoffe liegt, entnommen.

Beispiele 2 bis 8: Kontinuierliche Desaktivierung und Abtrennung des Bortrifluorids

10 Methanol wird in einem verschließbaren, druckstabilen Probenahmeglaskugelvorgelegt, und eine Probe gemäß Beispiel 1 von 70 ml innerhalb weniger Sekunden bei -17°C unter intensivem Durchmischen zugefügt. Die Mischung wird unter Rühren mittels eines Magnetrührers in dem geschlossenen Probenahmeglaskugel innerhalb von 30 Minuten 15 von -17 auf 20°C erwärmt. Anschließend wird der Rührer abgeschaltet, worauf Tröpfchen einer zweiten Phase sichtbar werden. Die Hauptmenge des Bortrifluorids liegt in den Tröpfchen (als untere Phase) vor, welche abgetrennt werden. Danach wird die verbliebene organische Phase unter Rühren 60 Minuten lang mit 167 g Wasser 20 durchmischt. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase wird das Lösungsmittel abdestilliert, und am Rückstand der Destillation werden die in Tabelle 1 zusammengestellten analytischen Daten ermittelt.

25 Tabelle 1: Weitere Daten zu den Beispielen 2 bis 8

Nr.	BF <sub>3</sub> [mmol/l]	Methanol		Wasser [g]*	U [%]	A [%]	Vin [%]	M <sub>n</sub>	D
		Menge [g]	Menge [mmol]						
30	2	7,1	1	31	-	94	93	85,6	2831 1,741
	3	7,1	0,2	6,3	-	95	93	85,4	2844 1,788
	4	7,1	0,1	3,1	-	94	93	86,0	2849 1,788
	5	7,1	0,05	1,6	-	94	93	85,6	2855 1,793
	6	7,1	0,02	0,6	-	94	93	85,2	2773 1,835
	7	7,1	0,5	15,6	0,5	94	93	85,2	2793 1,729
	8	7,1	0,3	9,4	0,7	94	93	85,4	2777 1,802

\*Die Zugabe von Wasser erfolgt gleichzeitig mit dem Methanol

40 Es bedeuten in Tabelle 1:

BF<sub>3</sub> "Gehalt an BF<sub>3</sub> in der Probe": Es wird die für die Umsetzung zugesetzte BF<sub>3</sub>-Menge zugrunde gelegt (s.o.)  
 U Umsatz in Prozent, bezogen auf eingesetztes Isobutlen  
 A Ausbeute an Polyisobutlen, bezogen auf eingesetztes Isobuten

## 16

Vin	Anteil Polyisobuten mit Vinylidendoppelbindungen an der Polyisobuten-Gesamtausbeute
M <sub>n</sub>	Zahlenmittel (ermittelt durch Gelpermeationschromatographie)
5 D	Dispersität

Beispiele 9 bis 13: Kontinuierliche Desaktivierung und Abtrennung des Bortrifluorids

10 Gemäß Beispiel 1 wird ein Isobuten-Feedstock folgender Zusammensetzung polymerisiert:

Isobutan,	
n-Butan,	
15 1-Buten,	
trans-2-Buten und	
cis-2-Buten zusammen	<1 Gew.-%
1-Buten	<1 Gew.-%
trans-2-Buten	<1 Gew.-%
20 cis-2-Buten	<1 Gew.-%
Isobuten	45 Gew.-%
Butadien	<50 ppm
Wasser	ca. 2 ppm
n-Hexan	Rest zu 100 Gew.-%.

25 Jedoch wird im Unterschied zu Beispiel 1 bezogen auf das Bortrifluorid die 1,6-fache molare Menge 2-Propanol zugesetzt, und der Reaktor wird so gekühlt, dass die Temperatur im Reaktionsmedium -19°C beträgt. Der Reaktoraustrag wird durch ein auf -18°C gekühltes Rohr geleitet, in das mittels einer statischen Mischeinrichtung (Düse) kontinuierlich Methanol zugegeben wird. Eine Temperaturerhöhung wird nicht beobachtet. In einem nachgeschalteten, auf -17°C gekühlten Verweilzeitbehälter vom Volumen 400 ml trennt sich der so behandelte Reaktoraustrag in zwei Phasen, deren untere den 30 überwiegenden Teil des Bortrifluorid enthält. Diese untere Phase wird abgetrennt und der Gehalt an Bortrifluorid ("Bortrifluorid-Wiederfindung") ermittelt. Er liegt in den einzelnen auf Raumtemperatur gebrachten Proben zwischen 43 und 73 Gew.-%. Weitere Daten zu den Versuchen 9 bis 13 können der folgenden Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2: Weitere Daten zu den Beispielen 9 bis 13

Nr.	BF <sub>3</sub> [mmol/h]	BF <sub>3</sub> [g/h]	Methanol	BF <sub>3</sub> -Wieder- findung in der unteren Phase [g/h] ([% der ein- gesetzten Mengel])	Gehalt an MTBE im Aus- trag [ppm des Gesamtgewich- tes des Aus- trages]	U [%]	A [%]	Vin [%]	M <sub>n</sub>	D
			Menge [g/l]	Menge [mmol/l]						
9	53,3	3,61	20	625	2,64 (73)	<20	95	94	80,7	2675 1,715
10	53,3	3,61	10	313	2,56 (71)	<20	95	94	81,3	2651 1,729
11	53,3	3,61	7,5	234	2,64 (73)	27	95	94	83,9	2649 1,738
12	53,3	3,61	5	156	2,31 (64)	97	95	93	87,3	2655 1,793
13	53,3	3,61	2,5	78	1,55 (43)	183	95	93	89,7	2473 1,835

Zur Bedeutungen der verwendeten Abkürzungen vergleiche Tabelle 1

Beispiel 14: Rückführung der unteren Phase aus Beispiel 11 in den Reaktor

5 Die Versuchsdurchführung von Beispiel 11 wird derart abgeändert, dass pro Stunde 3 g von im gleichen Zeitraum abgetrennten 8,7 g der unteren, Bortrifluorid-reichen Phase (Gehalt von 33 Gew.-% an Bortrifluorid) kontinuierlich in den Reaktor zurückgeführt werden. Die Zugabemenge an frischem Bortrifluorid wird hingegen von  
10 53,3 auf 38,6 mmol/h, d.h. um 1 g/h, gesenkt. Das Molverhältnis 2-Propanol : BF<sub>3</sub> im Reaktor wird außerdem auf 0,5 eingestellt. Die Umsetzung und das dabei erhaltene Polyisobuten sind charakterisiert durch:

15 U	96%
A	94%
Vin	86,9%
M <sub>n</sub>	1987
D	1,698

20

(Die Abkürzungen sind bei Tabelle 1 erläutert.)

Beispiel 15: Destillative Aufarbeitung der unteren Phase von Beispiel 11

25

50 ml der gemäss Beispiel 11 erhaltenen unteren Phase (Gehalt von 33 Gew.-% an Bortrifluorid) werden in eine Destillationsapparatur gefüllt, die aus einem 100 ml-Dreihalskolben mit wassergekühlter Destillationsbrücke besteht, welcher mit Thermometer und Rührer versehen ist. Der Kolben wird von außen mittels eines Heizpilzes beheizt. Der Kolbeninhalt beginnt bei 62°C unter Normaldruck zu sieden. Der Siedepunkt des übergehenden Destillates erhöht sich kontinuierlich bis auf 105°C. Oberhalb von 105°C setzt eine leichte Nebelbildung ein. Die Destillation wird daraufhin beendet. Die Analyse ergibt für die 28 ml (22,1 g) Destillat einen Gehalt an Bortrifluorid von 1,4 Gew.-%; der Rückstand (22 ml, 27,0 g) hat einen Gehalt an Bortrifluorid von 59,4 Gew.-%.

Beispiel 16: Destillative Aufarbeitung der unteren Phase von Beispiel 11 unter Wasserzusatz

Die Destillation gemäß Beispiel 15 wird wiederholt, jedoch werden dem Reaktoraustrag zuvor 15 ml Wasser zugetropft, wobei sich der Inhalt des Destillationskolbens erwärmt. Der Kolbeninhalt beginnt bei 62°C unter Normaldruck zu sieden. Der Siedepunkt des übergehenden Destillates erhöht sich kontinuierlich bis auf 118°C. Oberhalb von 118°C setzt eine leichte Nebelbildung ein. Die Destilla-

19

tion wird daraufhin beendet. Die Analyse ergibt für die 40 ml (34,8 g) Destillat einen Gehalt an Bortrifluorid von 1,9 Gew.-%; der Rückstand (23 ml, 29,3 g) hat einen Gehalt an Bortrifluorid von 60,3 Gew.-% und an organischem Kohlenstoff (TOC) von 237 5 Gew.-ppm.

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Desaktivierung und Rückgewinnung von Bortrifluorid bei der Herstellung von Polyisobutenen durch kationische Polymerisation von Isobuten oder isobutenthaltigen Kohlenwasserstoffströmen in der flüssigen Phase in Gegenwart von Bortrifluorid als solchem oder in Form eines Bortrifluorid-Katalysatorkomplexes, wobei man den Katalysatorkomplex als im Wesentlichen flüssige Phase vom Austrag aus dem Reaktor abtrennt, dadurch gekennzeichnet, dass man
  - a) dem Austrag aus dem Polymerisationsreaktor bei -60 bis 0°C Methanol, Ethanol oder ein Gemisch aus Methanol und Ethanol in einer solchen Menge zusetzt, dass sich eine an Bortrifluorid reiche Alkohol-Phase abscheidet und
    - b) die Alkohol-Phase gemäß (a) abtrennt und
      - c) das Bortrifluorid der Alkohol-Phase gemäß (b) in geeigneter Weise gewünschtenfalls in das Verfahren zurückführt.
  2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt (a) Methanol verwendet.
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Abscheidung der an Bortrifluorid reichen Alkohol-Phase in Verfahrensschritt (a) gemäß Anspruch 1 durch Zufügung von Wasser zum Austrag aus dem Polymerisationsreaktor unterstützt.
  4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3 zur Herstellung von hochreaktivem Polyisobuten mit 80 bis 100 mol-% endständiger Doppelbindungen.
  5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 zur Herstellung von hochreaktiven Polyisobutenen mit Zahlenmitteln  $M_n$  von 200 bis 50000 Dalton.
  6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man für die kationische Polymerisation ein Katalysatorsystem einsetzt, das Isopropanol enthält.
  7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man für die kationische Polymerisation ein Katalysatorsystem einsetzt, das Methanol enthält.

21

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Katalysatorsystem einsetzt, dass weiterhin einen Dialkylether mit mindestens einer sekundären Alkylgruppe enthält.

5

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Desaktivierung und Rückgewinnung des Bor-trifluorids kontinuierlich durchführt.

10 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation des Isobutens in Gegenwart von 20 bis 5000 ppm Methyl-tert.-butylether, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, durchführt.

15 11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem der Methyl-tert.-butylether zum mindest teilweise im Verfahren gebildet wird.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass man den im Austrag enthaltenen Methyl-tert.-butylether vom Austrag abtrennt und teilweise oder vollständig in das Verfahren zurückführt.

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten  
nal Application No  
PCT/EP 01/13269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F6/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 31151 A (DEYCK FRANS VAN ; BASF AG (DE); KANNE ULRICH (DE); RATH HANS PETER) 24 June 1999 (1999-06-24) cited in the application abstract; claims; examples	1-11
A	EP 0 896 967 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 17 February 1999 (1999-02-17) abstract; claims; examples	1-11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

13 March 2002

Date of mailing of the International search report

26/03/2002

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/13269

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9931151	A	24-06-1999	AU	2053099 A		05-07-1999
			BR	9813503 A		10-10-2000
			CN	1281473 T		24-01-2001
			WO	9931151 A1		24-06-1999
			EP	1040143 A1		04-10-2000
EP 0896967	A	17-02-1999	EP	0896967 A1		17-02-1999
			US	6084144 A		04-07-2000
			CN	1217726 A		26-05-1999
			CN	1217726 T		26-05-1999
			JP	10298114 A		10-11-1998
			WO	9838225 A1		03-09-1998
			JP	10296004 A		10-11-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/13269

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F6/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	WO 99 31151 A (DEYCK FRANS VAN ;BASF AG (DE); KANNE ULRICH (DE); RATH HANS PETER) 24. Juni 1999 (1999-06-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele ---	1-11
A	EP 0 896 967 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 17. Februar 1999 (1999-02-17) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele ---	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
13. März 2002	26/03/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Mettler, R-M

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/13269

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9931151	A	24-06-1999	AU BR CN WO EP	2053099 A 9813503 A 1281473 T 9931151 A1 1040143 A1	05-07-1999 10-10-2000 24-01-2001 24-06-1999 04-10-2000
EP 0896967	A	17-02-1999	EP US CN CN JP WO JP	0896967 A1 6084144 A 1217726 A 1217726 T 10298114 A 9838225 A1 10296004 A	17-02-1999 04-07-2000 26-05-1999 26-05-1999 10-11-1998 03-09-1998 10-11-1998